

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-241187

(43)Date of publication of application : 16.09.1997

(51)Int.Cl. C07C 19/08
C07C 17/10

(21)Application number : 08-051932 (71)Applicant : SHOWA DENKO KK

(22)Date of filing : 08.03.1996 (72)Inventor : ONO HIROMOTO
NAKAJO TETSUO
ARAI TATSUHARU
OI TOSHIO

(54) PRODUCTION OF TETRAFLUOROMETHANE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a tetrafluoromethane safely, economically and efficiently by reacting a hydrofluorocarbon containing one carbon atom in the molecule with a fluorine gas in a gaseous phase in the presence of a diluting gas.

SOLUTION: (A) A hydrofluorocarbon containing one carbon atom in the molecule (preferably fluoromethane, difluoromethane or trifluoromethane) is reacted with (B) a fluorine gas in a gaseous phase in the presence of (C) a diluting gas at a raised temperature (preferably 200-550° C). The component C is preferably tetrafluoromethane, hexafluoroethane, octafluoropropane or hydrogen fluoride, especially preferably a gas rich in hydrogen fluoride. The reaction is preferably carried out under 0-3MPa pressure.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.1998

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3159043

[Date of registration] 16.02.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-241187

(43) 公開日 平成9年(1997)9月16日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 19/08		7106-4H	C 0 7 C 19/08	
17/10		7106-4H	17/10	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-51932

(22) 出願日 平成8年(1996)3月8日

(71) 出願人 000002004

昭和電工株式会社

東京都港区芝大門1丁目13番9号

(72) 発明者 大野 博基

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 中條 哲夫

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社化学品研究所内

(72) 発明者 新井 龍晴

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和
電工株式会社川崎工場内

(74) 代理人 弁理士 矢口 平

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 テトラフルオロメタンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 フッ素ガスを使用する直接フッ化法で、安全かつ効率よくテトラフルオロメタンの製造方法。

【解決手段】 分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボンとフッ素ガスとを、気相で希釈ガスの存在下で反応させる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを気相で希釈ガスの存在下にて、高められた温度で反応させることを特徴とするテトラフルオロメタンの製造方法。

【請求項2】 希釈ガスが、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよびフッ化水素の少なくとも一つを含有する請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】 希釈ガスが、フッ化水素に富む成分である請求項1に記載の製造方法。

【請求項4】 反応を200～550℃の温度で行う請求項1に記載の製造方法。

【請求項5】 分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類の反応器入口濃度が、8モルパーセント以下である請求項1に記載の製造方法。

【請求項6】 分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類がフルオロメタン、ジフルオロメタンおよびトリフルオロメタンの少なくとも一つを含有する請求項1に記載の製造方法。

【請求項7】 分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類がジフルオロメタンおよび/またはトリフルオロメタンである請求項1に記載の製造方法。

【請求項8】 反応を0～3MPaの圧力で行う請求項1に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分子内に炭素原子1個を含有するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを気相で希釈ガスの存在下にて、高められた温度で反応させてテトラフルオロメタンを製造する方法に関する。

【0002】

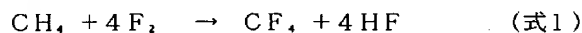
【従来の技術】テトラフルオロメタン（以下、「FC-14」または「CF₄」と略す）は、例えば半導体のドライエッチング用などに使用される。このFC-14の製造に関しては、従来から様々な方法が提案されてる。その例を挙げれば、例えばクロロトリフルオロエタン（CClF₃）を触媒の存在下にHFと反応させる方法（特公昭62-10211号公報）、ジクロロジフルオロメタン（CCl₂F₂）を触媒の存在下にHFと反応させる方法（特公昭42-3004号公報）、四塩化炭素（CCl₄）をHFと反応させる方法（特公昭43-10601号公報）、トリフルオロメタン（CHF₃）をF₂と反応させる方法（GB-1116920：1968年）、BrF₃やIF₃の中で炭素（C）をF₂と反応させる方法（特開昭58-162536号）、四フッ化エチレン（CF₂=CF₂）とCO₂とを高温で熱分解する方法（US-4365102：1982年）等がある。

HFを使用する反応では副生物として大量の塩酸を生じ、しかも高温を要する。また、例えば四フッ化エチレンとCO₂とを高温で加熱分解する方法は分解温度が1100～1300℃と高温を要し、しかも収率が低い。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】フッ素ガス（F₂）を使用する直接フッ素化法は、極めて反応性に富むフッ素ガスを用いるため、基質である有機化合物とフッ素ガスとの爆発や腐食等の危険があり、さらに発熱によるC-C結合の切断や重合、また炭素の生成や堆積等による急激な反応や爆発等の副反応の危険がある。例えば、直鎖の炭化水素とフッ素ガスを使用する直接フッ素化法によるパーフルオロ化合物合成の場合、次のような非常に大きな反応熱を伴う。

【0004】



$$(\Delta H = -479 \text{ Kcal/mol})$$



$$(\Delta H = -690 \text{ Kcal/mol})$$

メタンを原料とする場合（式1）はメタン1モルにつき4モルのフッ素が、エタンを原料とする場合（式2）はエタン1モルにつき6モルのフッ素ガス必要である。このように反応熱はフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多い程反応熱が大きくなる。このため、発熱によるC-C結合の切断や爆発等が起こりやすく、さらには収率の低下をもたらす、工業的製造、操業上の問題となる。

【0005】このため、直接フッ素化法における反応熱の急激な発生を抑える方法として、フッ素を他の不活性ガス（窒素やヘリウム等）で希釈する、基質である有機化合物をフッ素に対して不活性な溶媒に低濃度に溶かしておく、反応を低温領域で行うこと、また反応を気相で行うときは基質である有機化合物にフッ素が少しずつ接触するようにジェットリアクターなどの装置上の工夫もされている。従来技術の項で記載した有機化合物とフッ素ガスとの反応、例えばGB-1116920はトリフルオロエタンとフッ素ガスを希釈ガスの存在なしで、有機化合物にフッ素が少しずつ接触する工夫が、また特開昭58-162536号は基質である有機化合物をフッ素に対して不活性な溶媒に低濃度に溶かす等の上記の工夫がなされているが、安全性や経済性で改善の余地が多くある。本発明は、前記のような問題や課題を解決するためになされたものであり、従ってその目的は、基質としての有機化合物とフッ素ガスを使用する直接フッ化法において、安全かつ経済的に効率よくFC-14を製造することができる製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】前記の課題は、分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを気相で希釈ガスの存在下にて、高められた温度で反応させるテトラフルオロメタンの製造方法

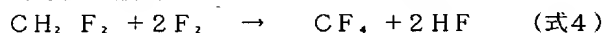
を提供することによって解決できる。この希釈ガスは、テトラフルオロメタン、ヘキサフルオロエタン、オクタフルオロプロパンおよびフッ化水素の少なくとも一つを含有することが好ましく、より好ましくはフッ化水素に富むことが望ましい。

【0007】基質である有機化合物としては、分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン(HFC)類で、具体的にはフルオロメタン(CH₃F)、ジフルオロメタン(CH₂F₂)およびトリフルオロメタン(CHF₃)の少なくとも一つを含有する化合物で、好ましくはジフルオロメタンおよび/またはトリフルオロメタンが望ましい。

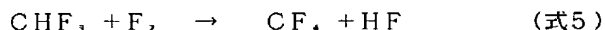
【0008】本反応を実施するに際して、分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類の反応器入口濃度を8モルパーセント以下の範囲とすることが好ましい。また、反応温度は高められた温度範囲で、200~550℃の範囲内とすることが望ましい。反応圧力は0~3MPaの範囲内で実施することが望ましい。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明のFC-14の製造方法を更に詳しく説明する。本発明の出発原料となる有機化合物は、分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類であり、次の一般式(式3)で*



($\Delta H = -25.9 \text{ Kcal/mol}$)



($\Delta H = -12.0 \text{ Kcal/mol}$)

ジフルオロメタンやトリフルオロメタンを出発原料とすれば、炭化水素化合物のフッ素ガスによるFC-14製造と比較して、反応熱が約1/2から1/4に抑えることができ、フッ素の使用量も少ない。

【0012】原料としてのハイドロフルオロカーボン類で、もう一つ重要なことは原料中に含まれる不純物であり、例えばクロロフルオロメタン(CH₂ClF)、クロロトリフルオロメタン(CClF₃)やクロロジフルオロメタン(CHClF₂)等の含塩素化合物は、フッ素との反応でフッ化塩素や塩素等を副生し好ましくない。これらの含塩素化合物は含まれないことが望ましい。本反応は、上記のハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを希釈ガスの存在下にて、高められた温度で反応させる。

【0013】希釈ガスとしては、一般には窒素、ヘリウムやアルゴン等の不活性ガスが使用されるが、目的物とこれらの不活性ガスの分離、精製を考慮すると、エネルギーコスト面から有利な方法とはいえない。本発明は、希釈ガスとして、テトラフルオロメタン(沸点:-127.9℃)、ヘキサフルオロエタン(沸点:-78.5℃)、オクタフルオロプロパン(沸点:-37.7℃)およびフッ化水素(沸点:20℃)の少なくとも一つを

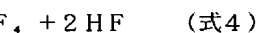
*表される。



この一般式(式3)において、xは1≤x≤3の整数であり、yは1≤y≤3の整数であり、かつxおよびyがx+y=4の条件を満たす化合物であり、具体的にはフルオロメタン、ジフルオロメタン、トリフルオロメタンであり、これらの原料は単独でも、いずれか2種以上の混合物でも使用することができる。

【0010】前述したように有機化合物とフッ素ガスとの反応は非常に大きな反応熱を伴い、反応熱はフッ素のモル数に比例し、フッ素量が多い程反応熱が大きくなることを考慮すれば、HとFの置換が少ないほど問題となる反応熱の制御が容易となり、また高価なフッ素の使用量を少なくすることができる。このため好ましくは上記のハイドロフルオロカーボン類の中でも、分子内にフッ素原子をより多く含有する化合物が望ましく、具体的にはジフルオロメタンおよび/またはトリフルオロメタンである。

【0011】ジフルオロメタンはハイドロクロロフルオロカーボン(HCFC)の代替品として、トリフルオロメタンも冷媒として工業生産されており、入手も容易であり純度も99.9%以上と高い。これらの化合物とフッ素ガスによるFC-14製造の場合、次のような反応熱となる。



含有する成分を希釈ガスとして使用し、燃焼や爆発等を抑える効果とともに、ヘリウム(沸点:-268.9℃)等と比較してこれらは高沸点であり分離、精製のエネルギーコストが有利となる。また、より好ましくはフッ化水素に富む成分を希釈ガスとして使用する方法である。

【0014】例えば前記の(式4)で示したようにジフルオロメタン1モルとフッ素2モルとの反応からFC-14が1モルとフッ化水素が2モル生成する。目的物のFC-14と副生フッ化水素は沸点差が約150℃あり、分縮等の簡便な方法でフッ化水素に富む成分を得ることができ、これを希釈ガスとして使用すると経済的である。また、フッ化水素は希釈ガスとして新たに添加してもよい。更に、フッ素ガスを用いる直接フッ素化法では長期間の反応で前述したように炭素の生成や堆積等が起こる。この炭素の生成や堆積等はフッ素ガスとの急激な反応や爆発の危険性があるが、フッ化水素を希釈ガスとして使用することで炭素の生成、堆積を抑えることができる。フッ化水素に富むとは、フッ化水素を主成分とするという意味である。

【0015】反応の基質、フッ素ガスおよび希釈ガスの存在下で反応を行うが、反応器に導入する前に、反応の基質、フッ素ガスのいずれか又はどちらも希釈ガスで希

積された後、反応器へ導入することが一般的である。安全性を考慮すれば、反応の基質もフッ素ガスも共にできるだけ希釈ガスで低濃度とすることが好ましい。原料として前記のようなハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとを前記のような希釈ガスの存在下にて反応を行うが、反応温度も本反応を効率よく進行させるに際し重要な条件の一つであり、反応温度は接触時間や出発原料としてのハイドロフルオロカーボンの種類によって最適範囲が変化する。

【0016】例えば、ジフルオロメタンとフッ素の反応の場合、接触時間が大きい時（接触時間15秒）は反応温度約50℃から反応が起り、約250℃で転化率は約100%となる。反応温度は高められた温度範囲で、好ましくは200～550℃の範囲内である。反応温度が200℃未満では、ハイドロフルオロカーボン類の転化率が低下し、550℃を越えると重合等が生じ炭素も生成し収率が低下し、また反応器等の腐食やエネルギーコストが高くなる等の問題があり好ましくない。

【0017】接触時間は特に限定されないが、例えば0.1～120秒の範囲で、接触時間を大きくすると反応器が大きくなり経済的でないので一般には1～30秒、より好ましくは3～20秒の範囲が望ましく、また反応基質とフッ素ガスとの混合を良くすることも重要である。前記のようにフッ素ガスを使用する直接フッ素化法は、極めて反応性に富むフッ素を用いるため、基質である有機化合物（特に水素を含有する化合物）は、フッ素にさらされると燃焼あるいは爆発する危険がある。

【0018】本反応では、基質である有機化合物として水素を含有するハイドロフルオロカーボン類を用いるため、ハイドロフルオロカーボン類とフッ素の爆発防止が重要なポイントとなる。爆発を防ぐためには混合ガスの組成が爆発範囲の中に入らないようにする必要がある。本発明者等はハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとの爆発範囲を検討したところ、トリフルオロメタンは濃度が約8モルパーセントに下限値があることが判明し、本反応の有機化合物入口濃度の安全な範囲が採用される。

【0019】また、反応系に供給するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスとのモル比は0.5～5.0の範囲とすることが好ましく、さらにより好ましくは1.0～3.0の範囲内である。フッ素ガスの供給モル比が0.5未満では反応が進行せず効率が悪く、5.0を越

CF₄ 99.04%, C₂F₆ 0.03%,

CH₂F₂ trace,

*えるとフッ素ガスが過剰となり、その回収のための設備等が必要で経済的でない。本反応を行うに当たって反応圧力も爆発等の危険防止の上で重要である。圧力が高くなればなるほど爆発範囲は一般に広がるため、反応はより低圧で行うことが望ましく、反応圧力としては0～3MPaの範囲内が好ましい。また、反応器の材質としては腐食性ガスに耐性を有するものが好ましく、その例としてはニッケル、インコネルおよびモネル等を挙げることができる。

【0020】

【実施例】以下に本発明の実施例を示す。まず、本反応に使用した原料を以下に示す。

【ジフルオロメタン】現在、HCFC-22 (CHClF₂) の代替品として供給されているジフルオロメタン (CH₂F₂)・エコロエース32 (商品名：昭和電工製) を使用した。純分は99.99%以上で、不純物として、1,1,1-トリフルオロエタン (CF₃CH₃) およびフルオロメタン (CH₃F) を含み、含塩素化合物はほとんど検出されない。

【0021】【トリフルオロメタン】現在、冷媒として供給されているトリフルオロメタン (CHF₃)・エコロエース23を使用した。純分は99.95%以上で、不純物としてクロロジフルオロメタン (CHClF₂) やクロロトリフルオロメタン (CClF₃) 等の含塩素化合物を含んでいる。

【0022】実施例1

内径20.6mmφ、長さ500mmのインコネル600製反応器（電気ヒーター加熱方式：反応器はフッ素ガスで温度600℃で不動態化処理を実施済）を窒素ガス30NL/h供給しながら280℃に昇温し、次にフッ化水素を50NL/h流し、さらに前記の希釈ガスを分岐したガス流の一方へハイドロフルオロカーボンとしてジフルオロメタンを1.8NL/h流した。その後、同様に希釈ガスを分岐したガス流のもう一方へフッ素ガスを3.9NL/h供給し反応を行った。ハイドロフルオロカーボンの反応器入口濃度は2.1モルパーセント、反応温度は280℃であった。

【0023】3時間後、反応生成ガスを手酸化カリウム水溶液およびヨウ化カリウム水溶液でフッ化水素および未反応フッ素ガスを除去し、次いでガスクロマトグラフィーにより組成分析を行ったところ、ガス組成はつぎの通りであった。

その他 0.93% (Vol%)

す。

【0025】

【表1】

【0024】実施例2～3

反応温度を変更した以外は実施例1と同様の操作条件で反応を行った。反応温度並びに得られた結果を表1に示

実施例	反応温度 (℃)	組成分析結果 (Vol%)			
		FC-14	FC-116	HFC-32	その他
2	200	98.04	trace	1.08	0.88
3	400	98.56	0.46	—	0.98

【0026】表中のFC-14は CF_4 、FC-116は C_2F_6 、HFC-32は CH_2F_2 であり、その他は CO_2 が主である。結果から明らかなように目的物であるFC-14は収率よく得られるが、高温では、重合等による C_3 のパーフルオロ化合物の生成が認められる。

【0027】実施例4～8

実施例1と同様の反応器でハイドロフルオロカーボンと*

※としてトリフルオロメタン3.0NL/h、フッ素ガスを3.5NL/h、希釈ガスとしてフッ化水素5.0NL/hと窒素ガス3.0NL/hを実施例1と同様に供給し、反応温度を変化させた以外、実施例1と同様の操作で分析を行った。反応温度並びに得られた結果を表2に示す。

【0028】

【表2】

実施例	反応温度 (℃)	組成分析結果 (Vol%)			
		FC-14	FC-116	HFC-23	その他
4	200	7.36	—	91.88	0.76
5	300	84.40	—	14.76	0.84
6	400	98.89	0.19	—	0.92
7	500	98.62	0.32	—	1.06
8	600	96.04	1.08	—	2.88

【0029】表中のHFC-23は CHF_3 である。結果から明らかなようにトリフルオロメタンはジフルオロメタンよりも低温領域では活性が低い、収率よく目的物のFC-14を得ることができる。しかし、原料トリフルオロメタン中の含塩素化合物より、実施例7および8では塩素およびフッ化塩素が検出された。

【0030】実施例9

※

CF_4 98.04%、 C_2F_6 0.88%、
 CHF_3 —、その他 1.08% (VOL%)

【0031】この条件下で25日間の連続反応を行い、25日目の反応出口ガスの組成分析を行ったところ、上記の結果と殆ど変わらなかった。その後、反応を停止し窒素ガスを供給しながら室温まで降温し、反応器内部表面をファイバースコープ（内視鏡）にて観察を行ったが炭素等の付着や堆積は認められなかった。

※実施例1と同様の反応器でハイドロフルオロカーボンとしてトリフルオロメタンを3.0NL/h、フッ素ガスを3.5NL/h、希釈ガスとしてフッ化水素6.0NL/h、ヘキサフルオロメタン2.0NL/hを実施例1と同様に供給し、反応温度450℃で反応させ、分析を行った。得られた結果を下記に示す。

【0032】

【発明の効果】本発明のFC-14の製造方法は、分子内に1個の炭素原子を含有するハイドロフルオロカーボン類とフッ素ガスを希釈ガスの存在下で、工業的に安全かつ収率よくFC-14を製造することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 大井 敏夫

神奈川県川崎市川崎区扇町5番1号 昭和

電工株式会社川崎工場内